

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201802025

www.dxhx.pku.edu.cn

二次生长法 NaA 沸石分子筛膜的合成与表征 ——推荐一个研究型综合实验

李良清¹, 宋起鹏¹, 张进建¹, 代晨晨¹, 廉成锡¹, 丰洒¹, 李佳佳^{1,*}, 王金渠²¹ 黄山学院化学化工学院, 安徽 黄山 245041² 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024

摘要: 介绍一个研究型综合实验——二次生长法NaA沸石分子筛膜的合成与表征。实验预先利用热浸渍法在 α -Al₂O₃多孔载体管外表面引入NaA沸石分子筛晶种, 再通过二次生长法合成NaA沸石分子筛膜。用扫描电子显微镜和X射线衍射仪表征载体管和NaA沸石分子筛及膜的形貌和结构, 并利用渗透蒸发乙醇脱水膜分离装置测试膜的分离性能。通过本实验使学生了解膜分离技术这一科学前沿领域, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养学生的科研探究能力。本实验涵盖合成、表征及性能测试, 知识要点多、学科覆盖面广, 有利于提升学生的实践操作能力、创新意识和综合运用知识的能力。

关键词: 研究型综合实验; 二次生长法; NaA沸石分子筛膜

中图分类号: G64; O6

Synthesis and Characterization of NaA Zeolite Membranes Prepared by the Secondary Growth Method: A Research-Based Comprehensive Experiment

LI Liangqing¹, SONG Qipeng¹, ZHANG Jinjian¹, DAI Chenchen¹, LIAN Chengxi¹, FENG Sa¹, LI Jiajia^{1,*}, WANG Jinqu²¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, Anhui Province, P. R. China.² School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, P. R. China.

Abstract: A research-based comprehensive experiment was introduced: synthesis and characterization of NaA zeolite membranes prepared by the secondary growth method. NaA zeolite crystals were introduced into the outer surface of α -Al₂O₃ porous tubes, then NaA zeolite membranes were prepared by the secondary growth method. The morphology and structure of the support, the NaA zeolite crystals and membranes were characterized by SEM and XRD, and the separation properties of the membranes were tested by pervaporation separation device for dehydration of ethanol. Through this experiment, students can understand membrane separation technology that is the frontier of scientific research, which arouses students' interest in scientific research and cultivates students' research ability. Moreover, this experiment covers synthesis, characterization and performance test, which contains more knowledge points in wider coverage of disciplines. It is helpful to foster students' innovative consciousness and practical skills, as well as promoting their integrative skills of applying knowledge.

Key Words: Research-based comprehensive experiment; Secondary growth method; NaA zeolite membrane

收稿: 2018-02-22; 录用: 2018-03-29; 网络发表: 2018-04-09

*通讯作者, Email: heidiice@126.com

基金资助: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710375002, 201710375023); 安徽省大学生创新创业训练计划项目(201710375050); 黄山学院校级质量工程“教学研究”项目(2017JXYJ24)

沸石分子筛膜材料是近些年来迅速发展起来的一种新型无机膜材料^[1,2]。由于其优良的物理化学性质和独特均一规则的孔道结构、阳离子可交换及可调变的亲疏水表面等特性,在分子水平上的分离显示出极佳的分离选择性,具有极大的发展潜力,是膜科学研究的前沿和热点研究领域之一^[3]。迄今为止,学者们已成功研制出多种沸石分子筛膜,如 NaA^[4,5]、T-type^[6,7]、Mordenite^[8,9]、ZSM-5^[10,11]及 Silicalite-1^[12,13]等沸石分子筛膜。其中,NaA 沸石分子筛膜具有高度亲水性(骨架 Si/Al 摩尔比为 1)以及其介于水分子与有机物分子之间的孔径(结晶孔道尺寸约为 0.41 nm × 0.41 nm),使其成为有机物脱水最理想的沸石分子筛膜材料。

尽管学者们对沸石分子筛膜材料有极大的研究兴趣,但在校大学生接触这类材料的机会并不多。为了把新的科研成果引入到化学与化工专业实验教学环节中,我们设计了“二次生长法 NaA 沸石分子筛膜的合成与表征”的研究型综合实验,预先利用热浸渍法在 α -Al₂O₃ 多孔载体管外表面引入 NaA 沸石分子筛晶种,再通过二次生长法合成 NaA 沸石分子筛膜,学习沸石分子筛膜的合成、表征及分离性能测试,使学生在掌握基础理论和基本实验技能的基础上进一步提升实践操作能力、创新意识和综合运用知识的能力。

1 实验目的

- (1) 了解热浸渍法和二次生长法的一般步骤以及沸石分子筛膜的相关应用。
- (2) 掌握 NaA 沸石分子筛膜的传统水热合成方法和常用表征手段。
- (3) 学习扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、渗透蒸发乙醇脱水膜分离装置的操作。
- (4) 培养学生的学习兴趣,训练学生的科学思维和科研能力。

2 实验原理

沸石分子筛膜是由沸石分子筛交互生长而形成的一层连续且致密的膜层,是一种新型的无机膜。在过去的二十多年里,沸石分子筛膜的研究在国际上取得了高速发展。日本率先实现了 NaA 沸石分子筛膜有机物脱水工业化,开创了沸石分子筛膜技术工业化的先河^[4]。近些年来,国内沸石分子筛膜的研究工作也取得了重要的突破,实现了 NaA 沸石分子筛膜产业化应用,打破了国外在本领域的技术垄断,达到了国际先进水平^[1]。

沸石分子筛膜的制备一般采用原位法或二次生长法^[14]。原位法是指直接在多孔载体表面上制备沸石分子筛膜的技术,即控制晶体成核中心在载体表面上形成,并逐步晶化生长形成连续的沸石分子筛膜层。区别于原位法,二次生长法是指预先在多孔载体表面上引入晶核(晶种),将晶体成核与晶体生长分离开来,避免了晶化过程中晶核形成的随机性,更有利于制得高质量沸石分子筛膜层^[15,16]。

本实验拟利用热浸渍法预先在 α -Al₂O₃ 多孔载体管外表面引入 NaA 沸石分子筛晶种,然后通过二次生长法制备 NaA 沸石分子筛膜。

3 实验部分

3.1 材料与试剂

α -Al₂O₃ 多孔载体管(外径 12 mm, 内径 8 mm, 管长 50 mm, 平均孔径约 2 μ m, 孔隙率约 30%), 聚四氟乙烯密封塞, NaA 沸石分子筛(晶体尺寸约 2 μ m, 广东鑫陶科技有限公司), 氢氧化钠(NaOH, 分析纯), 铝酸钠(NaAlO₂, 分析纯), 硅溶胶(SiO₂, 40% (w)), 乙醇(CH₃CH₂OH, 分析纯)。

3.2 仪器

电热鼓风干燥箱, 100 mL 不锈钢高压反应釜(配有聚四氟乙烯内衬), 日本 Hitachi Limited S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM, 灯丝电压为 15 kV), 德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD, 扫描角度 2θ 为 5°–40°, 步长为 0.02°, 扫描速度为 6 (°)·min⁻¹), 渗透蒸发乙醇脱水膜分离装置(自制, 见图 5), 日本岛津 GC-2018 型气相色谱仪(TCD 检测器, 载气: 氢气, 99.999%)。

3.3 NaA 沸石分子筛晶种管的制备

(1) 预热 α - Al_2O_3 多孔载体管。将 α - Al_2O_3 多孔载体管两端用聚四氟乙烯密封塞密封,并置于100 °C电热鼓风干燥箱中预热2 h。

(2) 配制NaA沸石分子筛晶种液。在100 mL玻璃烧杯中加入0.50 g NaA沸石分子筛晶体和49.50 g去离子水,在剧烈搅拌和超声震荡下,充分分散均匀后移至100 mL量筒中。

(3) 热浸渍法引入NaA沸石分子筛晶种。将预热后的载体管迅速浸入到上述制备的晶种液中,浸渍20 s后缓慢取出载体管,并立即小心地取下管两端密封塞,放出管内的液体,采用洁净的脱脂棉缓慢均匀地擦涂载体管表层,之后转移至175 °C电热鼓风干燥箱中干燥固化,以供制膜备用。

3.4 NaA 沸石分子筛膜的制备

(1) 配制水热合成液。在100 mL塑料烧杯中分别加入11.70 g氢氧化钠、0.71 g铝酸钠和49.50 g去离子水,磁力搅拌至试剂完全溶解,随后称取2.87 g硅溶胶逐滴缓慢加入上述澄清混合溶液中,并在室温下搅拌4 h。

(2) 水热晶化制膜。将两端密封的 NaA 沸石分子筛晶种管垂直放置于不锈钢高压反应釜中,然后将配制的水热合成液缓慢地加入反应釜中,随后将反应釜密封置于 80 °C 电热鼓风干燥箱中,水热晶化反应 4 h 后取出反应釜,并用水急冷,之后从反应釜中取出所制备的膜管,用去离子水反复洗涤至近中性,干燥后得到 NaA 沸石分子筛膜。

4 表征

4.1 扫描电子显微镜形貌观察

图 1(a)、(b)分别为 α - Al_2O_3 多孔载体管表面和截面的扫描电镜照片,载体孔由不同形貌的 α - Al_2O_3 颗粒堆积而成,孔径大小不均一,平均孔径约为 2 μm 。图 1(c)为NaA沸石分子筛晶体的扫描电镜照片,颗粒尺寸约为 2 μm 。

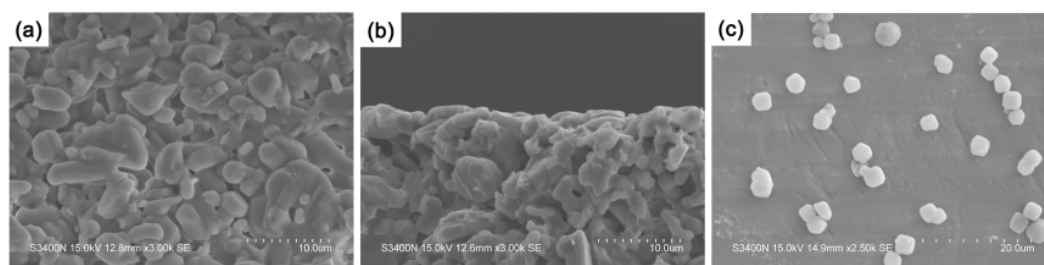


图 1 α - Al_2O_3 多孔载体管表面(a), 截面(b)和 NaA 沸石分子筛晶体的扫描电镜照片(c)

图2(a)、(b)分别为NaA沸石分子筛晶种管表面和截面的扫描电镜照片,发现 α - Al_2O_3 多孔载体管表面孔道被覆盖一层颗粒物,表明被涂覆的NaA沸石分子筛晶体沉积在载体表层,并且未浸渍进入载体的内部,这些表层的晶体为后续二次生长法制备NaA沸石分子筛膜提供足够的成核中心。

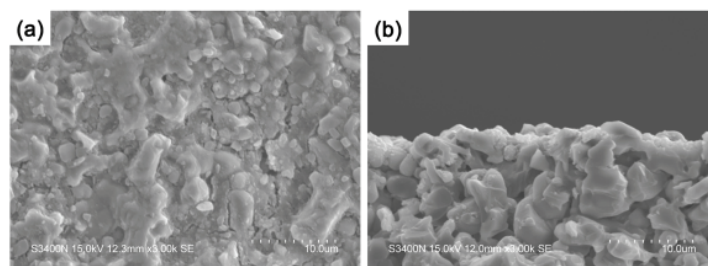


图 2 NaA 沸石分子筛晶种管表面(a)和截面(b)的扫描电镜照片

图3(a)、(b)分别为NaA沸石分子筛膜表面和截面的扫描电镜照片,膜表面由一层交互生长的方块状晶体覆盖,无明显缺陷,膜层致密,膜厚约为4 μm 。

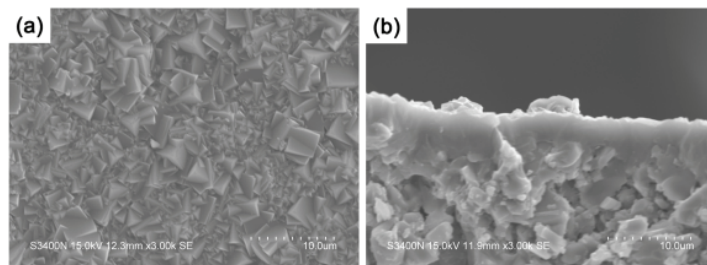


图3 NaA沸石分子筛膜表面(a)和截面(b)的扫描电镜照片

4.2 X射线衍射仪表征

图4(a)为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体管的XRD图,4个特征衍射峰 2θ 值分别为 25.2° 、 27.0° 、 34.8° 和 37.0° [8,9,15]。图4(b)为NaA沸石分子筛晶体的XRD图, 2θ 值分别在 7.2° 、 10.2° 、 12.5° 、 16.1° 、 21.7° 、 24.0° 、 26.1° 、 27.1° 、 30.0° 、 34.2° 等处出现较强的特征衍射峰[4,5,17]。图4(c)为NaA沸石分子筛膜的XRD图,谱图在 2θ 值分别为 25.2° 、 27.0° 、 34.8° 和 37.0° 处出现 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体管的4个典型特征衍射峰,同时还出现了所有NaA沸石分子筛晶体的特征衍射峰,结合图3说明,实验在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体管表面上成功制备出NaA沸石分子筛膜。

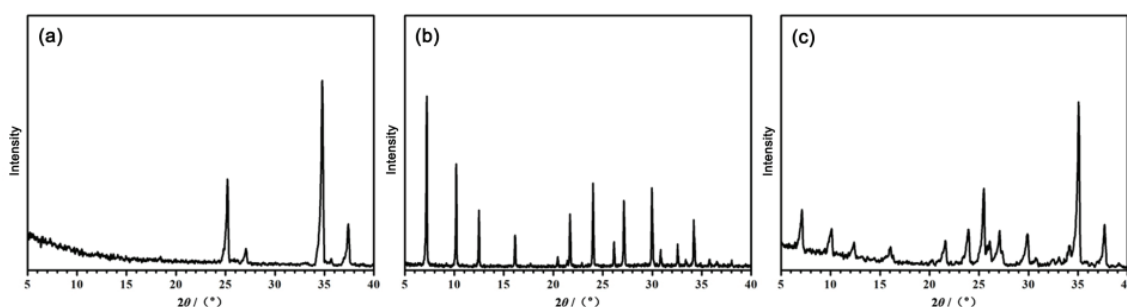


图4 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体管(a), NaA沸石分子筛晶体(b)和 NaA沸石分子筛膜(c)的XRD图

5 NaA沸石分子筛膜的分离性能

将实验所制备的NaA沸石分子筛膜进行渗透蒸发乙醇脱水性能测试,其装置示意图如图5所示,原料液为90% (w)乙醇和10% (w)水混合液,测试温度为 70°C 。具体步骤如下:首先将足量原料液置于广口瓶中,加热搅拌至测试温度,然后用膜组件将膜管密封后浸没于原料液中,上端与硅胶真空管相连,检查所有连接无误后,逐次打开真空泵及管路阀门,利用液氮将渗透侧产品冷凝收集于冷阱中。此外,实验中渗透侧产品的质量浓度利用气相色谱测定、校正后得到。实验结束后,计算出膜管的渗透通量和水对乙醇的分离系数。

膜管的的渗透通量按照下式计算:

$$F = m/(tA) \quad (1)$$

式(1)中 F 为渗透通量,指单位面积单位时间内渗透侧产品的质量($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$); m 为渗透侧产品的质量(kg); t 为渗透时间(h); A 为膜管有效的膜面积(m^2)。

水对乙醇的分离系数按照下式计算:

$$\alpha_{(W/E)} = (w_W/w_E)_p / (w_W/w_E)_f \quad (2)$$

式(2)中 $\alpha_{(W/E)}$ 为组分水对乙醇的分离系数; $(w_W/w_E)_p$ 为渗透侧产品中水的质量分数与乙醇的质量分数的比值; $(w_W/w_E)_f$ 为原料侧原料液中水的质量分数与乙醇的质量分数的比值。

根据实验计算结果知, 本实验所制备的NaA沸石分子筛膜在70 °C下对90% (w)乙醇/水混合液的渗透通量为 $3.1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 水对乙醇的分离系数为124。结果表明, 实验通过二次生长法合成出较好质量的NaA沸石分子筛膜, 但根据分离系数推测可知, 膜层中依然存在少量的晶间孔和缺陷。

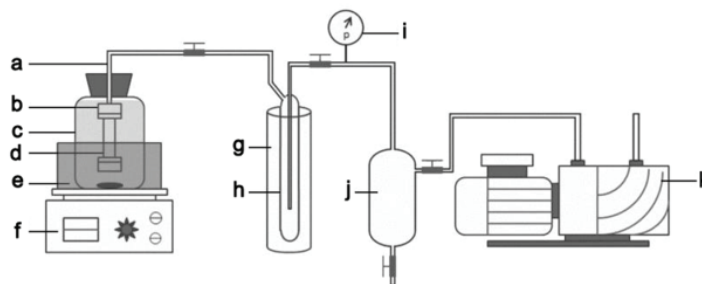


图5 渗透蒸发乙醇脱水膜分离装置示意图

(a) 硅胶真空管; (b) 膜组件; (c) 广口瓶; (d) 膜管; (e) 恒温油浴; (f) 集热式磁力搅拌器;
(g) 液氮; (h) 冷阱; (i) 真空压力计; (j) 真空缓冲罐; (k) 真空泵

6 实验组织与教学建议

(1) 该研究型综合实验为选做实验项目, 我们在实施时要求学生单人独立完成实验。在实验预习阶段, 要求学生先查阅文献了解NaA沸石分子筛膜的常见合成方法、现有乙醇/水分离工艺优缺点以及渗透蒸发膜分离技术, 并与实验教师讨论确定具体的实验方案和其中可能的难点, 以便更顺利地开展和完成实验。

(2) 实验方案确定后, 学生集中两天时间(大约16课时)完成实验。第一天主要完成NaA沸石分子筛膜的合成。首先预热 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多孔载体管, 之后配置NaA沸石分子筛晶种液, 再通过热浸渍法引入NaA沸石分子筛晶种, 最后配置NaA沸石分子筛膜水热合成液和水热晶化制膜。第二天主要完成膜渗透蒸发乙醇脱水分离性能的测试以及膜材料的表征。首先进行渗透蒸发乙醇脱水性能测试, 再对样品进行扫描电子显微镜和X射线衍射表征。在实验过程中, 学生可以选用不同比例的合成液配比重、晶化温度或晶化时间做平行实验, 研究不同制膜参数对膜形貌、结构及分离性能的影响。

(3) 样品表征前, 要求学生了解仪器的测试原理和基本操作规程, 并在教师指导下完成仪器操作和结果分析。

(4) 设置一些思考题, 培养学生的科研思维能力。例如: ① 什么是沸石分子筛膜? 与传统的膜材料相比, 沸石分子筛膜有什么优点? ② 如何评价膜的分离性能? 膜的分离系数是否受原料液浓度的影响? ③ 改变渗透蒸发操作温度, 膜的渗透通量会怎样变化?

7 结语

二次生长法制备沸石分子筛膜是膜分离技术领域的重要合成方法, 通过本实验的开设, 使学生充分了解热浸渍法制备晶种管、二次生长法制备沸石分子筛膜、膜常用表征手段及膜渗透蒸发分离性能测试等技术。本实验是集膜合成、表征和性能测试为一体的综合性较强的实验, 实验原料经济易得、无毒、重复性好, 此外膜表征与性能测试可以进一步让学生了解一些大型仪器的使用方法, 在拓宽学生视野的同时能够激发学生对科学研究的兴趣。该实验适合在本科生综合性实验教学中开展。

参 考 文 献

- [1] 王金渠, 杨建华, 李华征, 李良清. 膜科学与技术, **2014**, 34 (3), 1.
- [2] 徐南平. 化工进展, **2000**, 19 (4), 5.
- [3] Caro, J.; Noack, M.; Kölsch, P.; Schäfer, R. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 38 (1), 3.
- [4] Morigami, Y.; Kondo, M.; Abe, J.; Kita, H.; Okamoto, K. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, 25 (1–3), 251.
- [5] Yu, L.; Zeng, C.; Wang, C.; Zhang, L. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2017**, 244, 278.
- [6] Cui, Y.; Kita, H.; Okamoto, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, 14 (5), 924.
- [7] Wang, R.; Ma, N.; Yan, Y.; Wang, B. *J. Membr. Sci.* **2017**, 548, 676.
- [8] Li, G.; Kikuchi, E.; Matsukata, M. *Sep. Purif. Technol.* **2003**, 32 (1–3), 199.
- [9] Li, L.; Yang, J.; Li, J.; Han, P.; Wang, J.; Zhao, Y.; Wang, J.; Lu, J.; Yin, D.; Zhang, Y. *J. Membr. Sci.* **2016**, 512, 83.
- [10] Lai, R.; Gavalas, G. R. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2000**, 38 (2–3), 239.
- [11] Chen, H.; Zhang, H.; Yan, Y. *Chem. Eng. J.* **2014**, 254, 133.
- [12] Zhu, W.; Hrabanek, P.; Gora, L.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45 (2), 767.
- [13] Zhu, B.; Hong, Z.; Milne, N.; Doherty, C.; Zou, L.; Lin, Y.; Hill, A.; Gu, X.; Duke, M. *J. Membr. Sci.* **2014**, 453, 126.
- [14] Lin, Y. S. *Sep. Purif. Technol.* **2001**, 25 (1–3), 39.
- [15] 李良清, 张闻煦, 杨建华, 鲁金明, 殷德宏, 王金渠. 无机材料学报, **2015**, 30 (11), 1167.
- [16] Gascon, J.; Kapteijn, F.; Zornoza, B.; Sebastián, V.; Casado, C.; Coronas, J. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (15), 2829.
- [17] 李华征. 高性能NaA沸石膜的规模化制备及应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.